

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-213606

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

### 技術表示箇所

C 0 1 B 13/20

8516-4G

33/18

Z 7038-4G

C O I G 1/02

7305-4G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-93935

(22)出願日 平成4年(1992)1月31日

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 板東 完治

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 田辺 芳雄

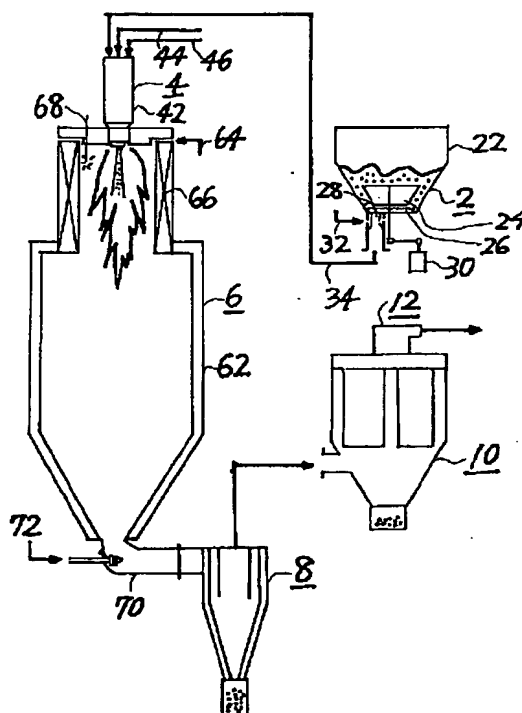
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 低級金属酸化物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 従来の化学炭法では合成が困難とされていた低級金属酸化物について化学炭法を応用した新規な合成方法を用い、これにより、低級金属酸化物を工業的に連続的でしかも簡便かつ安価に製造できる低級金属酸化物の製造方法を提供する。

【構成】 炭化水素ガスと酸素ガスを完全燃焼比より少ない割合で混合して点火することにより不完全燃焼炎を形成させ、次いで該不完全燃焼炎中に、該不完全燃焼炎の作用で容易に金属蒸気を発生させる金属酸化物若しくは10は金属のいずれか又は両者の粉末からなる原料粉末を不活性キャリアガスと共に噴霧し、該不完全燃焼炎で発生するガスと上記金属蒸気とを気相反応させて低級金属酸化物のガスを発生させ、このガスを急冷して低級金属酸化物の粉末を得ることを特徴とする低級金属酸化物の製造方法である。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化水素ガスと酸素ガスを完全燃焼比より少ない割合で混合して点火することにより不完全燃焼炎を形成させ、次いで該不完全燃焼炎中に、該不完全燃焼炎の作用で容易に金属蒸気を発生させる金属酸化物若しくは金属のいずれか又は両者の粉末からなる原料粉末を不活性キャリアガスと共に噴霧し、該不完全燃焼炎で発生するガスと上記金属蒸気とを気相反応させて低級金属酸化物のガスを発生させ、このガスを急冷して低級金属酸化物の粉末を得ることを特徴とする低級金属酸化物の製造方法。

【請求項 2】 上記不完全燃焼炎は、周囲に酸素を含む気体の不存在下で形成され、上記低級金属酸化物は不完全燃焼炎から排出された燃焼排ガスと共に輸送されて回収されることを特徴とする請求項 1 に記載の低級金属酸化物の製造方法。

【請求項 3】 上記炭化水素ガスと混合される酸素ガスの混合比率を変えることにより低級金属酸化物の酸素量を制御することを特徴とする請求項 1 項又は 2 項に記載の低級金属酸化物の製造方法。

【請求項 4】 上記炭化水素ガスがアセチレンガスであって、上記酸素ガスはアセチレン 1 モルに対し 0.95 モルより多く 1.5 モルより少ない割合の流量で混合され、また、上記原料粉末が二酸化珪素であることを特徴とする請求項 1 項ないし 3 項のいずれか 1 項に記載の低級金属酸化物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【001】

【産業上の利用分野】本発明は、低級金属酸化物の粉末を工業的に製造する金属酸化物の製造方法に係り、特に、炭化水素と酸素の混合ガスを燃焼して得られる不完全燃焼炎を利用する金属酸化物の製造方法に関する。ここで、本発明における低級金属酸化物とは、例えば、4 族の金属である珪素の場合には、酸素との組成比が 1 : 2 である高級金属酸化物の二酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ ) に対し、組成比が 1 : 2 よりも小さい  $\text{SiO}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_3$  等を指すものであり、また、別な例を挙げると、6 族の金属であるタングステンの場合には、酸素との組成比が 1 : 3 である高級金属酸化物の三酸化タングステンに対し、酸素との組成比が 1 : 3 よりも小さい  $\text{WO}_2$ 、 $\text{W}_3\text{O}_4$  等を指すものである。

## 【002】

【従来の技術】低級金属酸化物として代表的な珪素の低級酸化物は、食品包装用のガスバリアーフィルム、電子部品の絶縁保護膜、光学部品の保護膜や反射防止膜等に優れた特性を示すことから、これらの膜の蒸着用原料として工業的に重要な材料である。

【003】このような低級金属酸化物を合成する方法としては、金属と金属酸化物の混合物を真空中で高温加熱して発生した蒸気を冷却、凝縮して低級金属酸化物を得

2

る方法が知られている。しかしながら、この方法は、バッチ単位の製造方法であるため、連続的な生産には不向きであり、また、量産するとしても、大型の真空高温炉が必要であり、設備費が高くなるという欠点を有している。そのため、連続的な生産であって、しかも大型の真空高温炉等の設備を必要とすることなく製造できる新規な製造方法の開発が望まれている。

【004】低級金属酸化物を製造する他の方法としては、化学炎を利用することが考えられるが、化学炎の雰囲気は酸化性雰囲気であるため、高級な金属酸化物の合成には適しているが、低級金属酸化物に適用することは困難である。

【005】化学炎を用いて粉末を合成する方法としては、例えば、「化学工学」46、524 (1982) に示されているように、 $\text{H}_2-\text{O}_2$  炎や  $\text{C}_x\text{H}_y-\text{O}_2$  炎に揮発性金属ハロゲン化物を供給し酸化物超微粒子を合成する例などがある。このような化学炎を用いる方法は、設備のためのイニシャルコストが小さく量産が容易であるなど工業的に有利な点が多いが、化学炎は単に高温の酸化性雰囲気としてしか扱われておらず、炭化水素に対して酸素を理論混合比以上に混合した完全燃焼状態の炎が用いられているので、この方法では高級な金属酸化物しか合成できない。

【006】また、特開昭 60-255602 公報にはバーナー中に金属粉末を投入し酸化物超微粒子を製造する方法が提案されているが、この場合、バーナーは反応を促進させるための補助熱源でしかなく、超微粒子は金属粉末の酸素雰囲気下における自己燃焼反応によって合成されるのでやはり高級な金属酸化物しか合成することができない。

## 【007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、従来の化学炎法では合成が困難とされていた低級金属酸化物について化学炎法を応用した新規な合成方法を用い、これにより、低級金属酸化物を工業的に連続的でも簡便かつ安価に製造できる低級金属酸化物の製造方法を提供することにある。

## 【008】

【課題を解決するための手段】上述の目的は、炭化水素ガスと酸素ガスを完全燃焼比より少ない割合で混合して点火することにより不完全燃焼炎を形成させ、次いで該不完全燃焼炎中に、該不完全燃焼炎の作用で容易に金属蒸気を発生させる金属酸化物若しくは金属のいずれか又は両者の粉末からなる原料粉末を不活性キャリアガスと共に噴霧し、該不完全燃焼炎で発生するガスと上記金属蒸気とを気相反応させて低級金属酸化物のガスを発生させ、このガスを急冷して低級金属酸化物の粉末を得ることを特徴とする金属酸化物の製造方法により、解決される。

【009】好適には、不完全燃焼炎は、周囲に酸素を含

3

む気体の不存在下で形成され、低級金属酸化物は不完全燃焼炎から排出された燃焼排ガスと共に輸送されて回収される

【010】また、本発明の製造方法は、炭化水素ガスと混合される酸素ガスの混合比率を変えることにより低級金属酸化物の酸素量を制御することの特徴としている。

【011】例えば、本発明の製造方法では、炭化水素ガスがアセチレンガスであって、上記酸素ガスはアセチレン1モルに対し0.95モルより多く1.5モルより少ない割合の流量で混合され、また、上記原料粉末が二酸化珪素である。

【012】

【作用】本発明における不完全燃焼炎中の気相反応は、不完全燃焼炎の作用により発生した原料粉末の蒸気と、炭化水素ガスの不完全燃焼で発生した一酸化炭素又は炭化ラジカルとが高温下で反応して低級金属酸化物蒸気ができる反応であり、この低級金属酸化物蒸気が炎の外に出るとき急冷・凝縮されて低級金属酸化物粉末ができる。

【013】また、急冷工程を経るため、低級金属酸化物20で非化学量論組成（例えば、 $TiO_{0.7}$ や $TiO_{1.25}$ などのように結晶格子の一部が空孔となっているもの）をとるものや常温で不安定なもの（例えば、 $SiO$ ）を合成することができる。

【014】本発明の製造方法で得られる酸化物粉末としては、珪素、ゲルマニウム、チタン、モリブデン、タングステン、ユーロピウム等の金属の低級酸化物を挙げることができる。これらの製造用原料としては、それぞれの金属の酸化物粉末もしくは金属の粉末を使用することができる。例えば、一酸化珪素（ $SiO$ ）を合成する場合30合には、二酸化珪素粉末（ $SiO_2$ ）又は金属シリコン粉末（ $Si$ ）を用いることができる。

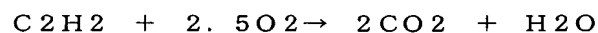
【015】これらの原料粉末は不完全燃焼炎の熱で容易にその温度が上がるように、煙霧化して炎の中へ吹き込まれる。煙霧化は、原料粉末をキャリアガス中に均一に分散させる操作であり、これは内部に攪拌羽とテーブルフィーダおよび分散ノズルを有する粉体供給器によって行われる。攪拌羽によって細かくほぐされた原料粉末は、テーブルフィーダによって少量ずつ定量的に分散ノズルへ送られ、分散ノズルから高压高速で吹き出しているキャリアガスによって煙霧状態にされる。煙霧化された原料粉末は輸送管を介してバーナまで圧送されバーナの中央部から不完全燃焼炎の中へ噴出される。この時、原料粉末の粒径が小さすぎると粉末が互いに凝集し大きなかたまりとなりやすく、不完全燃焼炎の中で十分に温度が上がらなかつたり輸送管内で詰まったりするなど運転上不都合なことが生じる。また逆に、粒径が大きすぎると熱容量が大きくなり炎の中で十分に温度が上がらない。この理由から原料粉末の粒径が制約されるため、3～10  $\mu m$ の範囲に調整するのが好ましい。

4

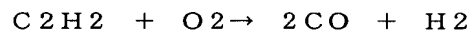
【016】一方、キャリアガスの種類としては、不完全燃焼炎中の酸素濃度に影響を与えないこと、高温で金属と反応しないこと、熱容量が小さく炎の温度を低下させないことなどからアルゴンのような不活性ガスを使うのが好ましい。キャリアガスの流量は、多いほど粉の煙霧化や輸送管内の輸送が容易であるが、多すぎると不完全燃焼炎の状態に影響を与えるので好ましくない。流量としては、バーナに供給される炭化水素の流量ガス以下に調整するのが好ましく、さらに好ましくは1/2以下に調整する。また、できるだけ少流量のガスで煙霧化や輸送が行えるよう、分散ノズルのオリフィス面積は総和で0.1  $mm^2$ 以下にすることが好ましい。

【017】本発明において使用される炭化水素ガスとしては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン、アセチレン等が使用可能である。これらの中でも火炎温度の高いアセチレンが最も好ましい。これは次のような理由による。通常、炎の外周部は内部に比べて温度が低くなるため、不完全燃焼させた時にはこの外周部で「すす」が発生しやすい状態になり、発生した「すす」が生成粉末中に混入し不純物になってしまう恐れがある。従って、アセチレンのような燃焼温度が高いガスを使用すれば「すす」の発生が抑えられ有利である。

【018】本発明は、炭化水素ガスと酸素ガスを混合することにより、不完全燃焼炎を形成するので、本発明における不完全燃焼炎について、例えば、炭化水素ガスとしてアセチレンガスを使用する例で説明すると、完全燃焼の場合の反応は、



となり、燃焼により発生するガス成分は二酸化炭素と水蒸気もにであるのに対し、酸素の混合比率が小さく、即ち、酸素不足の状態になると、燃焼ガス中には一酸化炭素、水素が含まれるようになり、混合比が1までに減少すると、反応は、

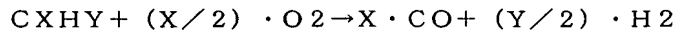


となり、中性燃焼状態となる。さらに、酸素の混合比が小さくなると、燃焼炎中には炭素ラジカルが認められるようになり、還元性燃焼状態となる。

【019】従って、炭化水素としてアセチレンガスを用いる場合、不完全燃焼は酸素ガスの混合比 $m$ をアセチレン1に対し2.5より小さくすることによって得られ、この時、混合比 $m$ の値が変わるにつれて燃焼ガスの成分も変化し、不完全燃焼炎の雰囲気は酸性雰囲気から中性さらに還元性雰囲気まで変化する。

【020】上述の場合には、炭化水素ガスとして好ましいアセチレンガスについて説明したが、一般式として $CXHY$ で表される炭化水素ガスの場合における酸素ガスの混合比 $m$ について考察すると、上述のアセチレンガスと同様な中性燃焼は、

5



で表される。この中性燃焼炎の酸素混合比  $(X/2)$  を基準にして、本発明においては、酸素ガスの混合比  $m$

$$0.95 \cdot (X/2) < m < 1.5 \cdot (X/2) \cdots (A)$$

の範囲に調整される。

【021】酸素ガスの混合比  $m$  の値を (A) 式の範囲内に調整するのは、 $X/2 = 1$  のアセチレンガスの場合と同様に、混合比  $m$  の値によって不完全燃焼炎の雰囲気の変化し、混合比  $m$  が大きくなり過ぎると、強い酸化性を示し、これにより、生成物は完全に酸化されてしまい、10 低級金属酸化物の合成には不適當である。

【022】一方、酸素ガスの混合比  $m$  が小さくなり過ぎると、生成物中に金属の炭化物が混入したり、炎中の炭素源の濃度が過剰になって「すす」が析出したりするようになる。従って、混合比  $m$  は上記 (A) 式の範囲内に調整することが好ましい。

【023】さらに重要なことには、低級金属酸化物中の酸素濃度は酸素ガスの混合比  $m$  の値によって変化するので、所望の酸素濃度するためには上記 (A) 式の範囲内でさらに細かく調整することが望ましい。

【024】例えば、珪素の低級酸化物  $SiO_x$  を製造する際、酸素濃度  $x$  を高くするときは混合比  $m$  を大きく、逆に酸素濃度  $x$  を低くするときは混合比  $m$  を小さくすることにより、酸素濃度  $x$  を自在に変えることができる。

【025】本発明においては原料粉末を不完全燃焼炎の中で気化させることが必要であるので、炎の温度は原料粉末の気化温度以上になるよう調整される。使用する炭化水素の種類や酸素の混合比によっては、発熱量が小さくて気化温度以上にならない場合もありうる。このような場合には、外部ヒータにより補助加熱を行い炎の温度 30 を気化温度以上まで上げてやるとよい。

【026】本発明において、不完全燃焼炎中に供給される原料粉末の供給量は粉体供給器内のテーブルフィーダによって調整されるが、その量が多すぎると炎の温度や収率に影響を与えるので、使用する炭化水素の種類と流量、酸素の混合比、原料粉末の熱容量、キャリアガスの流量、気相反応にともなって出入りする熱の量、補助加熱の有無などを考慮して気相反応が十分進行するように最適の量が容易に決定される。

【027】本発明においては、好適には、不完全燃焼炎 40 は、酸素を含まない雰囲気中で形成される。これは大気中など酸素を含む雰囲気中で燃焼させると、炎は中心部の非酸化性の内炎と外炎が拡散・混合してきて酸化性の外炎とからなる二重構造をとるため、内炎でできた低級金属酸化物が外炎を通る間に酸化されてしまうという不都合が起こることによる。酸素を含まない雰囲気は、例えば、外気から遮断された反応容器の一端にバーナーを取り付け他の一端から容器内のガスを排気するような装置構成によって容易に作ることができる。

【028】炎の中の気相反応によってでできた低級金属 50

6

は、

酸化物ガスは、炎の外へ出ると急速に冷却されて凝縮し粉末となる。この粉末は、燃焼排ガスと共に反応容器の排気側に付設したサイクロン、バグフィルタ等の集塵機に導かれ排ガスと分離され製品として回収される。

【029】換言すれば、本発明は、酸素を含まない雰囲気中で形成させた炭化水素の不完全燃焼炎中のガスと、炎の熱でガス化した原料粉末の蒸気との気相反応を利用して金属の低級金属酸化物を製造する方法であり、二酸化珪素粉末を原料にして珪素の低級酸化物を合成する場合を例にとると、次のようなプロセスを経て粉末が合成される。まず、原料の二酸化珪素粉末は粉体供給器内で煙霧化されキャリアガスとともに炎の中に吹き込まれる。煙霧化された二酸化珪素粉末は炎の熱と温度で容易に気化し、ただちに不完全燃焼中の一酸化炭素や炭化ラジカルと反応して酸化珪素 ( $SiO_x$ ) の蒸気ができる。発生した酸化珪素蒸気が炎の外へ出るとき急冷されて酸化珪素粉末ができる。この急冷作用によって、常温では不安定な珪素の低級酸化物を得ることができる。これを集塵機回収するだけで製品化できる。

#### 【030】

【実施例】まず、本発明に係る低級金属酸化物の製造装置について説明する。この製造装置は、原料粉体を供給するための粉体供給器部 2 と、この粉体供給器部 2 に接続されると共に炭化水素ガス及び酸素ガスを供給するバーナ部 4 と、バーナ部 4 から連続した反応容器部 6 と、反応容器部 6 から順次連続して接続されて後処理をするためのサイクロン部 8、バグフィルター部 10 及び排気用ブローア部 12 とから成っている。これら粉体供給器部 2、バーナ部 4、反応容器部 6、サイクロン部 8、バグフィルター部 10 及び排気用ブローア部 12 は互いに気密に接続されて 1 つの系を成している。

【031】粉体供給器部 2 は、粉体原料貯留用のホッパ 22 と、このホッパ 22 内で粉体原料を攪拌するための攪拌羽 24 と、攪拌された粉体原料を連続して供給するためのテーブルフィーダ 26 と、粉体原料を分散さす分散ノズル 28 とから成っている。また、ホッパ 22 の外側には、攪拌羽 24 とターンテーブルフィーダ 26 とを駆動するためのモータ 30 が設けられている。そして、分散ノズル 28 にはキャリアガス供給配管 32 が組み込まれており、このキャリアガス供給配管 32 を介して不活性の高圧キャリアガス、例えば、アルゴンガスが分散ノズル 28 に供給される。分散ノズル 28 は原料粉末輸送管 34 に接続されている。図 2 及び図 3 には、分散ノズル 28 の拡大図が示されており、図 2 及び図 3 から明らかなように、分散ノズル 28 はターンテーブルフィーダ 26 の周辺に沿って所定間隔だけ隔てて複数個、図示

7

の場合、12個からなっており、図2中、矢印aで示される方向にキャリアガス供給配管32からの高圧キャリアガスが噴出され、図2中の符号bで示されるように、原料粉体が煙霧化される。

【032】原料粉末輸送管34の他端はバーナ部4に接続されており、バーナ部4はバーナ本体42を有しており、このバーナ本体42の一端には原料粉末輸送管34と共に炭化水素供給配管44及び酸素供給配管46が接続されており、これら原料粉末輸送管34、炭化水素供給配管44及び酸素供給配管46には、図示しない流量制御器がそれぞれ取り付けられている。一方、バーナ本体42の他端はノズルとなっており、反応容器部6に気密に接続されている。

【033】反応容器部6は、鉛直方向に保持された円筒形の反応容器62を有しており、この反応容器62の上部には、上記バーナ本体62のノズル側の端を気密に組み込むための開口と、この開口と同心円状に設けられた置換ガス供給口64とを有している。また、稼働時のバーナ部4からの火炎の長さにほぼ相当した反応容器62の部位の外周部には補助加熱用の外部ヒータ66が取付けられており、火花放電式の着火装置68も組み込まれている。反応容器62の下部は、火炎から受ける高熱に耐えるように水冷二重管になっている。そして、この反応容器62は輸送管68に接続されており、この輸送管70には、希釈ガスを噴出するための希釈ガス噴出ノズル72が反応容器62の下で位置で挿入されている。

【034】輸送管68の他端は、合成した低級金属酸化物の粉末を捕集するためのサイクロン部8に接続されており、このサイクロン部8は、反応容器62の下部と同様に水冷二重管になってガスの冷却器の役割も兼ねている。サイクロンの下流部には微粉末捕集用のバグフィルタ部10が輸送管を介して接続されており、バグフィルタ部10の下流には排気用の高圧ブロー部12が連結されている。

【035】次に、このように構成された低級金属酸化物の製造装置の作動について述べる。

【036】まず、置換ガス供給口64から反応容器62内にアルゴンガス等の不活性ガスが流し込まれ、同時に希釈ガス供給ノズル72から空気もしくは窒素等の希釈ガスが輸送管70内に流し込まれ、排気用の高圧ブロー部12によって反応容器部6からサイクロン部8、バグフィルタ部10にいたるまでの系内のガスが排気され、これにより、系内のガスが徐々に不活性ガスに置換される。

【037】続いて、炭化水素供給配管44及び酸素供給配管46から炭化水素ガスと酸素ガスがそれぞれバーナ部4に供給され、バーナ部4の内部で予混合された後反応容器62内に噴出される。運転中、それぞれのガスの流量と混合比は、常にあらかじめ設定した値に保たれるようマスフローコントローラによって正確に制御さ

8

れる。反応容器62内に噴出された混合ガスは、噴出後すぐに着火装置68によって着火され不完全燃焼炎が反応容器62内に形成される。補助加熱が必要な場合は、ガスの供給に先立ち外部ヒータ66に所定の電力が投入される。

【038】この不完全燃焼炎の働きにより、反応容器62内に残留している酸素は次第に消費されていき、一定時間の後には、反応容器62内は、着火によって混合ガスから生じた不完全燃焼ガスと置換用ガスとからのみなる不完全雰囲気完全に置き換えられる。

【039】尚、置換ガス供給口64からの置換ガスの供給は、運転中、反応容器62及び輸送管70の管壁を熱から保護するため、継続され、また、希釈ガス噴出ノズル72からの希釈ガスの噴出も継続され、これにより、ガスの滞留しやすいサイクロン部8、バグフィルタ部10内での爆発が起こらないように不完全燃焼ガスの希釈が行われる。その流量は流量計で制御され、不完全燃焼で生じた可燃性ガスの濃度がその爆発範囲外になるように調整される。

【040】このようにして反応容器62内のガスが置換された後、粉体供給器部2から煙霧化された原料粉末が原料粉末輸送管34を介して不完全燃焼炎内に供給される。粉体供給器部2においては、ホップ22内に充填された原料粉末は、内部の攪拌羽24によってほぐされながらテーブルフィダ26により少量ずつ定量的に分散ノズル28の吹き出し口に供給された後、分散ノズル28から吹き出す高圧高速のキャリアガスによって粉末は非常に細かく分散され煙霧化される。

【041】煙霧化された原料粉末が不完全燃焼炎中へ吹き込まれると、原料粉末は炎の熱で気化し、炎中のガスと気相反応して低級酸化物蒸気を生成し、炎の外に出るとき急冷されて低級金属酸化物の粉末ができる。

【042】その後、低級金属酸化物粉末は輸送管70を経てガスと共にサイクロン部8に送られ、ここでガスと分離・捕集される。サイクロン部8で分離できなかった残余の微粒子は、後段のバグフィルタ部12で完全にガスと分離され回収される。分離されたガスは、排気用の高圧ブロー部12を経て系外に排出される。

【043】以下、このような酸化物粉末製造装置を用いて低級金属酸化物粉末を製造する具体的な実施例について説明する。

【044】（実施例1）炭化水素ガスとしてアセチレンを用いて不完全燃焼炎を形成し、原料粉末として二酸化珪素粉末から珪素の低級酸化物を合成した例を以下に示す。

【045】まず、置換ガス供給口64からアルゴンガスを50（1分間当りの標準状態換算の流量、リットル単位、即ち、以下「Nl/分」と記す）の流量で反応容器62内に吹き込み、一方、希釈ガス噴出ノズル72からは空気を1000（Nl/分）の流量で噴出させ、これ

9

により、系内のガス置換を行った。

【046】続いてアセチレンガスと酸素ガスをそれぞれを20.9 (Nl/分)、18.8 (Nl/分)の流量でバーナ部4に供給し、不完全燃焼炎を反応容器62内に形成させた。このとき、上述の(A)式における酸素ガスの混合比は $m=0.98$ であるので、炎中にはアセチレンの不完全燃焼によって一酸化炭素、水素の外、若干の炭素ラジカルが生成し、炎は弱還元性の状態である。

【047】原料粉末の二酸化珪素には平均粒径 $6.1\mu m$ の粉末を用い、アルゴンのキャリアガスを9(平方センチ当りのキログラム・フォース、即ち、 $kgf/cm^2$ )の圧力、9(Nl/分)の流量で分散ノズル28より噴出させて、3(g/分)の割合でバーナ部4へ供給した。

【048】この時の火炎温度は、熱平衡計算よれば2900℃となる。この温度は、二酸化珪素の気化温度2950℃より若干低いので、外部ヒータ66により補助加熱を行う必要がある。そこで、火炎を形成する前に、反応容器62内の温度が300℃となるよう外部ヒータ66により温度調整した。

【049】生成した低級金属酸化物粉末は、サイクロン部8とバグフィルタ部10でガスと分離し回収した。

【050】このようにして合成した低級金属酸化物粉末を、透過型電子顕微鏡写真観察、BET法による吸着比表面積測定、X線回折、EDS分析及び化学分析により評価した。

【051】図4には、得られた珪素の低級酸化物粉末の電子顕微鏡写真を示す。この写真及び吸着比表面積測定から、得られた低級金属酸化物粉末は、粒径を50~1300nm、比表面積を80m<sup>2</sup>/gとする微細な球形状の粉末であった。

【052】図5には、得られた珪素の低級酸化物粉末のX線回折図を示す。図5の回折パターンから明らかに、得られた粉末はアモルファス構造を有していることが判る。

【053】さらにエネルギー分散形X線分光分析(EDS分析)の結果から、各粉末の珪素と酸素の比率が1:1であり、得られた珪素の低級酸化物はSiOの化学式で表されることが判明した。

【054】次に、その他の元素の化学分析の結果を下記に示す。尚、比較のため、原料粉末の測定値をカッコ内に示す。

Fe	180ppm	(260ppm)
Co	3ppm未満	(3ppm未満)
Zr	1ppm未満	(8ppm)
Ni	1ppm未満	(2ppm)
Cr	1ppm未満	(2ppm)
Mn	1ppm未満	(2ppm)

このように、得られた珪素の低級酸化物中の不純物は原

10

料粉末よりも少なく、純度が上がっていることが判る。

【055】(実施例2~4)実施例1における酸素ガスの混合比 $m$ は0.98であったが、実施例2~4では、混合比 $m$ を1.0、1.2及び1.4と変えて、それぞれ、珪素の低級酸化物を製造した。回収した珪素の低級酸化物SiO<sub>x</sub>中の酸素濃度 $x$ の値をEDS分析により評価した。

【056】図6には、混合比 $m$ の値と珪素の低級酸化物中の酸素濃度の関係を示す。図6から明らかに、混合比 $m$ を変えることにより、珪素の低級酸化物中の酸素濃度 $x$ を制御することが可能であり、混合比 $m$ を増加させることにより、式SiO<sub>x</sub>中の酸素濃度 $x$ を増加させることができた。

【057】(実施例5)金属ゲルマニウム粉末からゲルマニウムの低級酸化物を合成した例を以下に示す。

【058】金属粉末を原料に使用する場合、酸素ガスの混合比 $m$ は1より大きくすることが好ましく、ここでは、混合比は1.1とした。また、金属ゲルマニウムの気化温度は2830℃であって、しかもこのゲルマニウム金属の酸化は発熱反応であることから、外部ヒータ66による補助加熱は行わなかった。回収された粉末は、EDS分析により、GeOの化学式で示されるゲルマニウムの低級酸化物微粉末であった。

【059】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば、炭化水素の不完全燃焼炎の作用で原料粉末の蒸気と気相反応させることにより、従来の化学炎法では合成が困難とされていた低級金属酸化物について化学炎法を応用した新規な合成方法を開発し、これにより、低級金属酸化物を工業的に連続的でしかも簡便かつ安価に製造できる金属酸化物の製造方法を提供できる。従来の大型真空炉を使う方法に比べると、本発明の方法によれば、設備を極めて簡便にでき、しかも、圧倒的にインシヤルコストを低くすることができる。

【060】また、本発明の方法によれば、炭化水素の不完全燃焼炎による気相反応によって原料粉末として金属の酸化物粉末又は金属粉末から低級金属酸化物を製造できると共に、原料粉末を一度ガス化して気相反応させるので、反応が均一に進み、得られた粉末は純度が極めて高い。

【061】さらに、本発明の方法によれば、酸素ガスの混合比を制御することによって酸化物粉末中の酸素濃度を任意に変えることができる。

【062】さらにまた、気相反応の後に急冷工程を経るため、非化学量論組成をとるもの、或いは常温で不安定な低級金属酸化物を合成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る低級金属酸化物の製造装置を示す概略系統図である。

【図2】図1の粉体供給器部の分散ノズルの付近を拡大

して模式的に示す概略模式図である。

【図3】図2の分散ノズルを下方方向から示す概略模式図である。

【図4】本発明の一実施例により得られた珪素酸化物粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真図である。

【図5】図4の珪素酸化物粉末のX線回折を示すグラフ図である。

【図6】本発明の珪素酸化物における酸素ガス混合比と酸素濃度との関係を示すグラフ図である。

【符号の説明】

2 粉体供給器部

4 バーナ部

6 反応容器部

8 サイクロン部

10 バグフィルタ部

12 高圧ブロー部

28 分散ノズル

32 キャリアガス供給配管

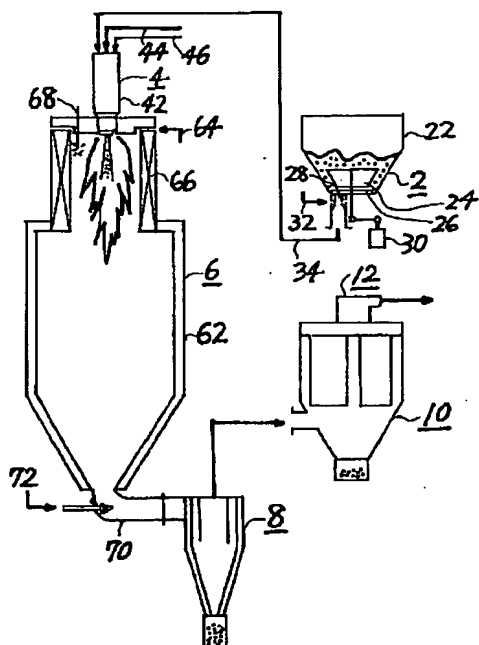
34 粉末輸送管

44 炭化水素供給配管

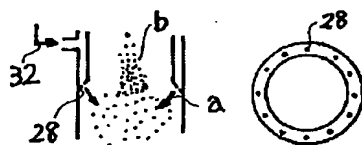
46 酸素供給配管

72 希釈ガス噴出ノズル

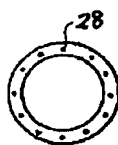
【図1】



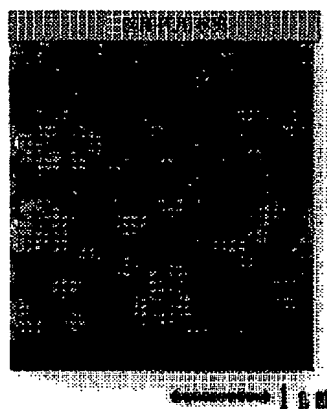
【図2】



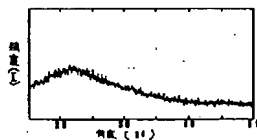
【図3】



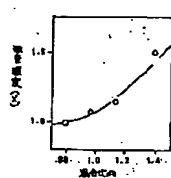
【図4】



【図5】



【図6】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.